

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08255555 A**

(43) Date of publication of application: **01.10.96**

(51) Int. Cl.  
**H01J 1/30**  
**G01N 37/00**  
**G01R 1/06**  
**H01J 9/02**  
**// C23C 16/24**

(21) Application number: **07057343**

(71) Applicant: **FUJITSU LTD**

(22) Date of filing: **16.03.95**

(72) Inventor: **TAKIZAWA YUTAKA**

(54) **NEEDLE TYPE ELECTRODE AND  
MANUFACTURE THEREOF**

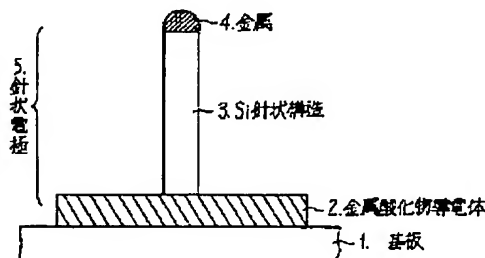
tunneling characteristic can be improved.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a needle type electrode for field emission, having the capability of being easily stabilized and applied even to a large area element by restraining oxidation and allowing the easy removal of contamination due to an oxide via the coverage of the silicon end of the electrode with the specified metal.

CONSTITUTION: A silicon needle structure 3 is formed on a metallic oxide 2 containing one of indium, tin or zinc on a substrate 1 of silicon, glass or the like, and the top end of the structure 3 is covered with at least one of metals of indium, tin, zinc, gold, silver or platinum for surface protection. As a result, oxidation is prevented by using a precious metal such as gold and platinum for covering the end, and the contamination of metal surface due to an oxide can be easily removed by heating the electrode 5, thereby restoring an emission characteristic from a deteriorated state. According to this construction, the electrode 5 can be stably formed without any need of a micro processing technology, and a



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-255555

(43) 公開日 平成8年(1996)10月1日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 J	1/30		H 0 1 J	1/30 B
G 0 1 N	37/00		G 0 1 N	37/00 A
G 0 1 R	1/06		G 0 1 R	1/06 F
H 0 1 J	9/02		H 0 1 J	9/02 B
// C 2 3 C	16/24		C 2 3 C	16/24
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 5 頁)				

(21) 出願番号 特願平7-57343

(22) 出願日 平成7年(1995)3月16日

(71) 出願人 000005223

富士通株式会社

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番  
1号

(72) 発明者 瀧澤 裕

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地  
富士通株式会社内

(74) 代理人 弁理士 井桁 貞一

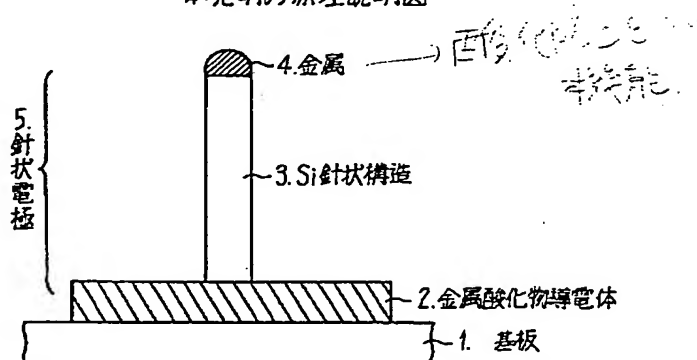
(54) 【発明の名称】 針状電極とその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、真空中或いは固体・固体間の量子力学的なトンネリング現象に利用される針状電極とその製造方法に関し、安定で大面積の素子にも適用可能な電界放射等に用いる針状電極を提供する。

【構成】 基板上の金属酸化物導電体の上に少なくともシリコン針状構造を有し、そのシリコン針状構造の先端部に金属が被覆されてなる構造の針状電極。

本発明の原理説明図



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上の金属酸化物導電体の上に少なくともシリコン針状構造を有し、該シリコン針状構造の先端部に金属が被覆されてなることを特徴とする針状電極。

【請求項2】 前記基板はガラス或いはシリコン基板からなることを特徴とする請求項1記載の針状電極。

【請求項3】 前記金属酸化物はインジウム、錫、または亜鉛の少なくとも一つの金属酸化物を含んでなることを特徴とする請求項1～2記載の針状電極。

【請求項4】 前記金属はインジウム、錫、亜鉛、金、銀、または白金の少なくとも一つの金属からなることを特徴とする請求項1～3記載の針状電極。

【請求項5】 前記金属は、前記金属酸化物導電体が還元されてなることを特徴とする請求項1～4記載の針状電極。

【請求項6】 基板上の金属酸化物導電体の上に少なくともシリコン針状構造を有することを特徴とする針状電極。

【請求項7】 基板上の金属酸化物導電体の上に少なくともシリコン針状構造を形成し、該シリコン針状構造の先端部に金属を被覆した後、該金属を除去する工程を有することを特徴とする針状電極の製造方法。

【請求項8】 基板上に針状電極を有する複数の金属酸化物導電体とスペーサを介した複数のグリッド電極とを有し、対向する基板上の対向電極が蛍光体で被覆されている構造の電界放射型平面ディスプレイにおいて、該針状電極を構成するシリコン針状構造の先端部に金属が被覆されてなることを特徴とする請求項1～5記載の針状電極。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、真空中或いは固体・固体間の量子力学的なトンネリング現象に利用される針状電極とその製造方法に関する。

【0002】 真空中への電子のトンネリング現象を利用する技術は、現在、高分解能の電子顕微鏡の電子銃や、電界放射電極をマトリクス状に配置したディスプレイ素子や、物質表面の原子次元的な評価方法を行える走査型プローブ顕微鏡として、研究開発され、一部は実用化されている。

## 【0003】

【従来の技術】 上記のこれらの技術では、従来から電子のトンネリングを生じる領域を極めて狭くすることで、素子の特性を向上させている。そのため、通常トンネリングを生じさせる電極は、鋭い針の形状をしており、この針状電極は tip と呼ばれている。

【0004】 例えば、電界放射を生じさせるためには、非常に強い電界が必要とされるが、針状電極の場合、電界は先端の平均曲率半径に反比例することが知られてい

る。特に、電界放射を利用したディスプレイの場合、低電圧で大きな電流を得る必要があるため、先端の曲率半径を10nm程度にする必要がある。

【0005】 また、走査型プローブ顕微鏡でも、トンネリング現象を利用する場合には、特に先端の形状が得られる表面の像に大きく影響することは良く知られている。このため、良く制御された針状電極を得る技術が、これらの応用技術のためには必須となっている。

【0006】 従来の技術では、この針状電極は、フォトリソグラフィの技術を利用した化学的なエッチングやスパッタリングの技術を利用して形成されていた。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 このため、現在あるフォトリソグラフィの技術では10nm程度の針状電極を再現性良く形成するには十分でないため、経験的な手法に頼らざるを得ず、装置の信頼性を低下させ、製造コストを上昇する要因となっていた。

【0008】 また、特に電界放射を用いた表示素子等の場合、フォトリソグラフィの技術を適用するために、針状電極の材質をシリコンとする必要があった。電子放出を行う針状電極の場合、雰囲気から針状電極表面に吸着する分子、特に、大気中に含まれる酸素や水分によって表面が酸化される場合、表面の仕事関数に変化して、電子放出特性が大幅に変化し、安定な動作が困難となる。特に、シリコン等の半導体では、活性な物質であるため問題となる。更に、シリコンでは、その酸化物が、シリコン単体に比べて安定であるため、一度汚染された表面を、清浄化する事が困難であるという問題があり、このため、針状電極を作動させる雰囲気を超高真空とする必要があるという欠点があった。

【0009】 本発明は、このような実現の困難な微細加工や超高真空の技術を必要とせず、安定で大面積の素子にも適用可能な電界放射等に用いる針状電極を提供することを目的とする。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】 図1は本発明の原理説明図である。図において1はシリコン(Si)やガラス等の基板、2はインジウム(In)、錫(Sn)、亜鉛(Zn)のうち少なくともいずれかを含む金属酸化物導電体、3はシリコン針状構造、4は少なくともIn、Sn、Zn、金(Au)、銀(Ag)、白金(Pt)等からなる金属、5は本発明の針状電極である。

【0011】 図1に示すように、本発明の目的は、基板1上の金属酸化物導電体2の上に少なくともシリコン針状構造3を有し、そのシリコン針状構造3の先端部に少なくともIn、Pt等の金属が被覆されてなることにより達成される。

## 【0012】

【作用】 本発明では、図1に示すように、針状電極5の主要部分であるシリコン針状構造3の先端部を金属4で

覆うことにより、針状電極5の表面を保護している。

【0013】金属の酸化物は、一般に金属単体よりも蒸気圧が高いため、針状電極5を加熱することで、金属表面の酸化物による汚染は比較的容易に除去することが可能となるため、雰囲気により表面が汚染されて、放出特性が劣化しても、容易に再生することが可能となる。

【0014】また、表面保護用の金属4を、金、白金、銀等の酸化しがたい貴金属で構成することで、雰囲気による酸化を防止することも可能である。

【0015】

【実施例】図2～図4は本発明の第1～第3の実施例の説明図である。図において、11はSi基板、12はIn酸化物導電体（ITO膜）、13はSi針状構造、13'はSi、14はIn、15は針状電極、16はSiO<sub>2</sub>膜、17は開口部、18は水素を含む還元性雰囲気、19はITO変質層（In）、20は電極、21は絶縁層（SiO<sub>2</sub>、SiN等）、22はスペーサ、23はグリッド電極、24は蛍光体、25は対向電極である。

【0016】本発明の第1の実施例において、ガラス或いはSi基板11の上に、酸化物導電体、例えば、ITO（Indium Tin Oxide）膜12を50nmの厚さにDCスパッタ法を用いて堆積する。その上にプラズマCVD法等によりSiO<sub>2</sub>膜16を、100nmの厚さに堆積し、フォトリソグラフィ等の技術により、図2（a）に示すように、針状電極15を形成する部分にのみ開口部17を設ける。

【0017】次に、このSi基板11を一般的な平行平板型のプラズマCVD装置のチャンバ中に置き、水素300sccmを導入して圧力を0.6Torrに保ち、基板温度を200℃として、13.56MHzの高周波電源より300Wの電力を投入し、水素を含む還元性雰囲気18中でプラズマを発生する。10分間、プラズマ中で処理を行うと、図2（b）に示すように、ITO膜12の表面は還元されて、金属状のInからなるITO変質層19が形成される。

【0018】次に、シランガス40sccm、水素ガス160sccmをチャンバ中に導入して、圧力を1.0Torrに保ち、13.56MHzの高周波電源より200Wの電力を投入して、シラン（SiH<sub>4</sub>）のプラズマ中で分解により、図2（c）に示すように、シリコンの堆積速度が大きくなり、Si針状構造13が形成される。そのSi針状構造13の先端にIn14を被覆して針状電極15が形成される。

【0019】次に、マスク層であるSiO<sub>2</sub>膜16を希釈弗酸等により除去する。この時、図2（d）に示すように、マスク層上のシリコン13'の層もリフトオフされる。本発明の第1の実施例では、マスク層であるSiO<sub>2</sub>膜16の開口部17により、針状電極15を形成する位置を決定しているが、針状電極15を形成するためのフォトリソグラフィの工程は含まれていないため、エッチング等

による針状電極15の汚染を生じない。

【0020】次に、図3により、本発明の第2の実施例について説明する。前述の第1の実施例では、針状電極15の位置を決定するためにSiO<sub>2</sub>膜16等からなるマスク層を形成していたが、電界放出を利用したディスプレイ等の場合、ITO電極上に沢山の針状電極15を形成する必要がある。

【0021】ガラス或いはSi基板11上に、図3（a）に示すように、ITO膜12をDCスパッタ法で50nmの厚さに形成する。続いて、本発明の第1の実施例と同様に、図3（b）に示すように、還元性雰囲気18を水素プラズマにより形成し、ITO変質層19を形成する。

【0022】次に、第1の実施例と同様に、図3（c）に示すように、シリコンを堆積することで、Si針状構造13を形成する。第2の実施例では、マスク層によりITO変質層19の領域を限定していないため、ランダムに針状電極15がITO膜12上に形成される。このままでも針状電極15として用いることが可能であるが、表面の清浄化を行っても良い。この後、Si針状構造13の先端にIn14を被覆する。

【0023】図3（d）に示すように、水素を含む還元性雰囲気18を超高真空として、針状電極15を電極20に対して正になるように直流電源21を接続する。針状電極15の表面の電界強度を数MV/cm以上にすると、針状電極15の表面の酸化物が電離して、脱離する。

【0024】また、水素を含む還元性雰囲気18に、水素またはアルゴン等の不活性ガスを封入し、2～3mmTorrに保っても良い。水素の場合、表面の酸化物を水素化物化しながら脱離する化学的な清浄化も行うことが出来る。不活性ガスの場合、化学的な作用は生じないが、針状電極15表面で電離した不活性ガスのイオンにより、針状電極15表面に不活性ガスのイオンが電界によって加速されて衝突し、表面の酸化物をスパッタ作用で除去することができる。

【0025】本発明によって得られる放出特性は、金属によって決まる。半導体と金属では電子放出特性が大きく異なる。多くの場合、金属からの電子放出の特性で不都合を生じることはない。しかし、半導体の電子放出特性が望まれる場合、図3（e）に示すように、この段階において、被覆されている金属の例えばIn14を除去してしまい、Si針状構造13を露出させてもよい。

【0026】更に、図4により、本発明の第3の実施例について説明する。図4は本発明の構成図であり、本発明を実施した電界放射型の平面ディスプレイの断面図を示す。

【0027】電界放射は、熱電子放出の様に、陰極を加熱する必要がないため小型になり、また、放出面積が狭いことから高輝度の電子源となる。また、電子放出のための電圧も、CRT等と比べて低くて済むため、平面ディスプレイの一方式として研究開発が進められている。

しかし、電界放出陰極の特性が安定しにくいことから一つの画素に対して沢山の微細な形状の陰極を用意する必要があり、その作成を困難にしていた。

【0028】本実施例では、第2の実施例で示したように、フォトリソグラフィの工程が不要となり、また、図4に示すように、Si針状構造の先端にIn14を被覆した構造で、針状電極先端を金属で保護しているため、電界放出特性が安定する利点がある。

【0029】更に、本発明では、基板として高価なシリコン基板を用いる必要はなく、液晶ディスプレイ等で安価に供給されているガラス基板を用いることが可能であり、低コスト化を図ることが出来る。

【0030】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、10Åオーダーの様な、実現困難な微細加工技術を用いなくて、安定して針状電極（tip）を形成出来るという効果を奏し、安定なトンネリングの特性を得ることが出来、係るトンネル電極の性能向上に寄与するところが大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の原理説明図

【図2】 本発明の第1の実施例の説明図

【図3】 本発明の第2の実施例の説明図

【図4】 本発明の第3の実施例の説明図

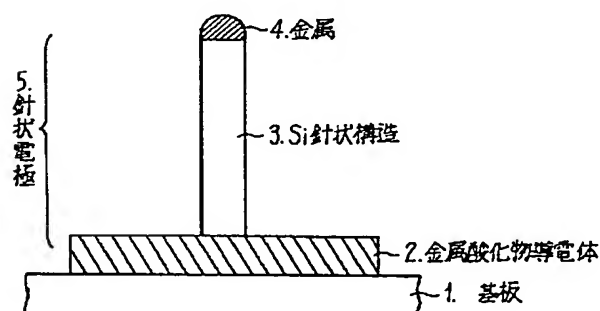
【符号の説明】

図において

- 1 基板
- 2 金属酸化物導電体、
- 3 Si針状構造
- 4 金属
- 5 針状電極
- 11 Si基板
- 12 In酸化物導電体（ITO膜）
- 13 Si針状構造
- 14 In
- 15 針状電極
- 16 SiO<sub>2</sub>膜
- 17 開口部
- 18 水素を含む還元性雰囲気
- 19 ITO変質層（In）
- 20 電極
- 21 絶縁層（SiO<sub>2</sub>、SiN等）
- 22 スペース
- 23 グリッド電極
- 24 蛍光体
- 25 対向電極

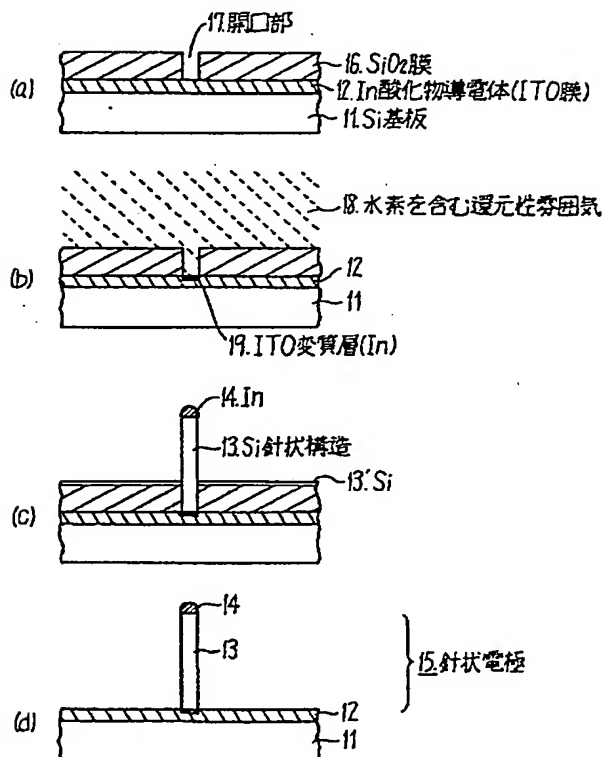
【図1】

本発明の原理説明図



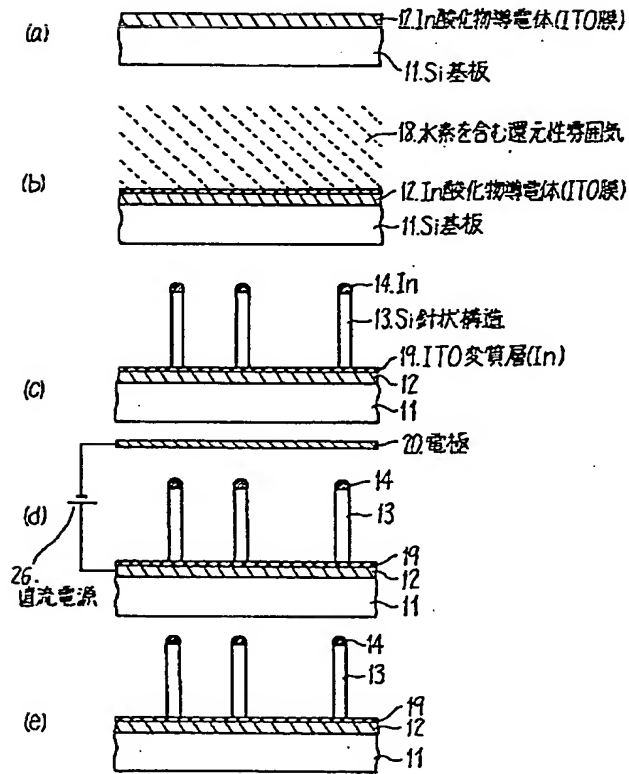
【図2】

本発明の第1の実施例の説明図



【図 3】

本発明の第 2 の実施例の説明図



【図 4】

本発明の第 3 の実施例の説明図

